

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月31日

REC'D 21 MAR 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-024434

[ST.10/C]:

[JP2002-024434]

出 願 人

Applicant(s):

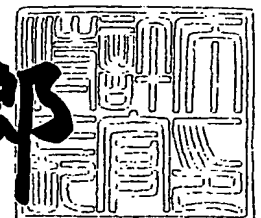
東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3012660

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P0001775
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
 【国際特許分類】 C07F 7/08
 C08G 77/08

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 イムラ トモヒロ

【氏名】 飯村 智浩

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 オノデラ サトシ

【氏名】 小野寺 哲

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 オオカワ ナオキ

【氏名】 大川 直

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・
 シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ヨシタ マコト

【氏名】 吉武 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

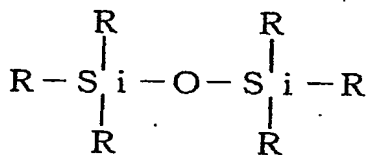
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

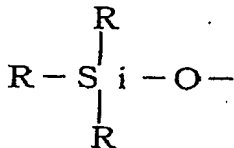
【請求項 1】 (A)ケイ素原子結合アルコキシ基またはアリールオキシ基を有するケイ素化合物と(B)一般式(1)：

【化 1】



(式中、Rは非置換もしくは置換の一価炭化水素基または水素原子である。)で示されるジシロキサン化合物とを、(C)カルボン酸と(D)酸触媒と(E)カルボン酸無水物の存在下で反応させることを特徴とする、(A)成分中のケイ素原子結合アルコキシ基またはアリールオキシ基の一部もしくは全部を、一般式(2)：

【化 2】



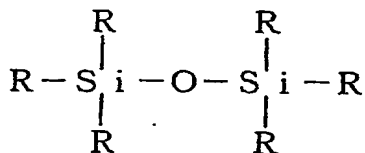
(式中、Rは前記と同じである。)で示されるシロキシ基で置換してなるシリコン化合物の製造方法。

【請求項 2】 (D)成分の酸触媒がパーフルオロアルカンスルホン酸であることを特徴とする、請求項 1 に記載のシリコン化合物の製造方法。

【請求項 3】 (A)成分と(B)成分とを、(C)成分と(D)成分の存在下で反応させながら、(E)成分を加えることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載のシリコン化合物の製造方法。

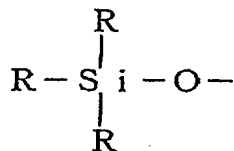
【請求項 4】 (F)ケイ素原子結合アシロキシ基を有するケイ素化合物と(B)一般式(1)：

【化 3】



(式中、Rは非置換もしくは置換の一価炭化水素基または水素原子である。)で示されるジシロキサン化合物とを、(G)アルコールと(D)酸触媒と(E)カルボン酸無水物の存在下で反応させることを特徴とする、(F)成分中のケイ素原子結合アシロキシ基の一部もしくは全部を、一般式(2)：

【化 4】



(式中、Rは前記と同じである。)で示されるシロキシ基で置換してなるシリコン化合物の製造方法。

【請求項 5】 (D)成分の酸触媒がパーフルオロアルカンスルホン酸であることを特徴とする、請求項 4 に記載のシリコン化合物の製造方法。

【請求項 6】 (F)成分と(B)成分とを、(G)成分と(D)成分の存在下で反応させながら、(E)成分を加えることを特徴とする、請求項 4 または請求項 5 に記載のシリコン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリコン化合物の製造方法に関し、詳しくは、ケイ素化合物中のケイ素原子結合のアルコキシ基もしくはアリールオキシ基またはアシロキシ基をシロキシ基で置換してなるシリコン化合物を高純度かつ高収率で製造する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ケイ素化合物中のケイ素原子結合のアルコキシ基もしくはアリアルオキシ基またはアシロキシ基をシロキシ基で置換する方法としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとヘキサメチルジシロキサンを酢酸と酸触媒の存在下に反応させて、3-メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランを製造する方法が知られている（特開平11-217389号公報および特開2000-186095号公報参照）。

【0003】

しかしながら、特開平11-217389号に提案された方法では、反応系中に生成したメタノールと酢酸が反応して、水と酢酸メチルが副生する。この副生した水によって、反応系が油層と水層の二層に分離して反応完結に長時間を要したり、反応途中のアルコキシ基、アリアルオキシ基、アシロキシ基が直接加水分解を受けてシラノール体が生成し、その結果、目的物の純度が低下するといった欠点があった。また、同時に副生した酢酸メチルは極性が高く、反応終了後に酸触媒や酢酸を除去するために水洗操作を行うと、酢酸メチルの水への溶解に伴って目的物が水層に移行してしまい、収率が低下するという問題点もあった。

一方、特開2000-186095号に提案された方法は、反応を低温で行うために反応時間が長く、生産性が低いという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、本発明に到達した。

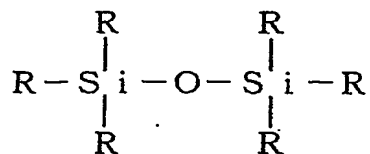
すなわち、本発明の目的は、ケイ素化合物中のケイ素原子結合のアルコキシ基もしくはアリアルオキシ基またはアシロキシ基をシロキシ基で置換してなるシリコン化合物を高純度かつ高収率で製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

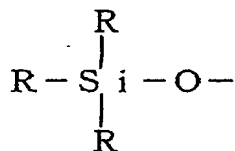
本発明は、(A)ケイ素原子結合アルコキシ基またはアリアルオキシ基を有するケイ素化合物と(B)一般式(1)：

【化5】



(式中、Rは非置換もしくは置換の一価炭化水素基または水素原子である。)で示されるジシロキサン化合物とを、(C)カルボン酸と(D)酸触媒と(E)カルボン酸無水物の存在下で反応させることを特徴とする、(A)成分中のケイ素原子結合アルコキシ基またはアリールオキシ基の一部もしくは全部を、一般式(2)：

【化6】

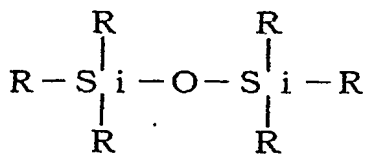


(式中、Rは前記と同じである。)で示されるシロキシ基で置換してなるシリコン化合物の製造方法に関する。

【0006】

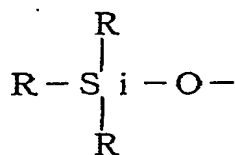
また、本発明は、(F)ケイ素原子結合アシロキシ基を有するケイ素化合物と(B)一般式(1)：

【化7】



(式中、Rは非置換もしくは置換の一価炭化水素基または水素原子である。)で示されるジシロキサン化合物とを、(G)アルコールと(D)酸触媒と(E)カルボン酸無水物の存在下で反応させることを特徴とする、(F)成分中のケイ素原子結合アシロキシ基の一部もしくは全部を、一般式(2)：

【化 8】



(式中、Rは前記と同じである。)で示されるシロキシ基で置換してなるシリコン化合物の製造方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

はじめに、前者のシリコン化合物の製造方法について詳細に説明する。

(A)成分中のケイ素原子結合アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が例示され、アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。(A)成分の分子量は限定されないが、100,000を超えると反応性が著しく低下して、目的のシリコン化合物への反応の転化率が著しく低下する傾向があることから、100,000以下であることが好ましい。本発明の製造方法において、(A)成分はケイ素原子結合アルコキシ基を有する化合物であることが好ましく、特に、このアルコキシ基としては、反応性が良好であることから、メトキシ基、エトキシ基であることが好ましい。

【0008】

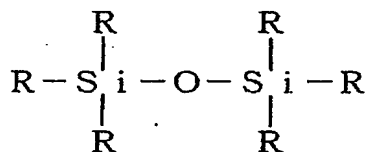
このような(A)成分としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン化合物；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビストリメトキシプロピルジスルフィドシラン、ビストリメトキシプロピルテトラスフィドシラン、ビストリエトキシプロピルジスルフィドシラン、ビストリエトキシプロピルテトラスフィドシラン等のトリアルコキシシラン化

合物；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン化合物；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等のモノアルコキシシラン化合物等のアルコキシシラン化合物；これらのアルコキシシラン化合物の部分縮合物；1-メトキシ-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1-メトキシ-ノナメチルテトラシロキサン、1-メトキシ-7-ビニル-オクタメチルテトラシロキサン等のアルコキシ基含有シロキサン化合物が例示される。

【0009】

(B)一般式(1)：

【化9】



で示されるジシロキサン化合物において、Rは非置換もしくは置換の一価炭化水素基または水素原子であり、一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の置換アルキル基が例示される。尚、一分子中のRは同一でも異なってもよいが、水素原子はケイ素原子1個当たり1個であることが好ましい。このような(B)成分としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジプロピル-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニル-テトラメチルジシロキサン、1, 3

ービス（3-メタクリロキシプロピル）テトラメチルジシロキサンが例示される。

【0010】

(A)成分と(B)成分とのモル比は限定されないが、(A)成分中のケイ素原子結合のアルコキシ基またはアリールオキシ基を完全にシロキシ基で置換するには、これらのアルコキシ基ないしはアリールオキシ基1モルに対して、(B)成分を0.5モル以上添加することが好ましい。実用的には、0.5～1モルの範囲内であり、特に、0.5～0.75モルの範囲内が好ましい。

【0011】

(C)カルボン酸は反応を進行させるのに必須の成分であり、その作用機構は明らかでないが、平衡反応である(A)成分と(B)成分の反応において、(A)成分のシロキシ化反応を促進すると考えられる。(A)成分中のケイ素原子結合のアルコキシ基もしくはアリールオキシ基を完全にシロキシ化するには、これらのアルコキシ基もしくはアリールオキシ基1モルに対して、(C)成分を0.5～10モル程度用いることが好ましい。このような(C)成分としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸のような脂肪族カルボン酸や、安息香酸、置換安息香酸のような芳香族カルボン酸が例示される。これらの中でも、シロキシ化反応を十分に促進することから、ギ酸または酢酸であることが好ましい。

【0012】

(D)酸触媒は、上記の反応を促進するための触媒である。このような(D)成分としては、塩酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のプロトン酸；塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化チタン等のルイス酸が例示される。本発明では、反応の転化率を向上させるために、(D)成分として強酸を使用することが好ましい。具体的には、塩酸、硫酸、パーフルオロアルカンスルホン酸が好ましく、特に、トリフルオロメタンスルホン酸がより好ましい。(D)成分として強酸を使用する場合には、目的のシリコン化合物中のシロキサン結合のランダムな再配列反応やケイ素原子結合のアルコキシ基ないしはアリールオキシ基同士の単独縮合等の副反応を抑制するために、シロキシ化反応を起こすに足る微量の酸触媒を添加することが好ましい。その量は使用する酸触媒の

酸強度などにも依存するため一概には言えないが、トリフルオロメタンスルホン酸の場合、反応混合物の全量に対して10～10,000ppm程度の量で十分である。また、使用する酸の量が減るほど、その中和のための塩基性化合物、さらにはその水洗のための水の量を減らすことができるので、これらの点からも必要最少量の酸触媒を用いることが好ましい。

【0013】

(E)カルボン酸無水物は本発明の特徴となる成分であり、上記(A)成分～(D)成分のみの反応で副生するアルコールまたは水を捕捉する役割を有する。その結果、反応系が2層に分離せずに速やかに反応が進行するとともに、シラノール体などの副生物の生成量が低減され、目的とするシリコン化合物を高収率で得られる。このような(E)成分としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水マレイン酸などの脂肪族カルボン酸無水物や、無水安息香酸などの芳香族カルボン酸無水物が例示される。これらの中でも、上記の反応を十分に進行させることから、無水酢酸、無水プロピオン酸が望ましい。(E)成分の添加量は、(C)成分1モルに対して0.5～1.0モル程度であることが望ましい。また、(E)成分の添加順序は特に規定されないが、(A)成分と(B)成分を(C)成分と(D)成分の存在下にある程度反応させたところで加えることが望ましい。

【0014】

本発明の製造方法は、(A)成分と(B)成分とを、(C)成分と(D)成分および(E)成分の存在下で反応させることにより、(A)成分中のケイ素原子結合のアルコキシ基またはアリールオキシ基を(B)成分中のシロキシ基で置換することを特徴とする。この反応は無溶媒で行うこともできるが、反応に直接関与しない有機溶媒で反応系を希釈して、反応速度を調節することができる。使用される有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレンが例示される。

【0015】

本発明の製造方法における手順は限定されないが、反応熱の制御、生産性、反応の選択性が良好であることから、(B)成分と(C)成分と(D)成分を混合した後、必要に応じてこの系を加熱または冷却しながら(A)成分を添加し、さらに30分

～数時間経過後に(E)成分を加える方法が好ましい。本発明の製造方法では、反応の進行状況をガスクロマトグラフィー等で追跡して、実質的に平衡状態に到達したのを確認した後、酸を塩基で中和する。さらに必要に応じて水洗等によって反応系から酸および塩を除き、蒸留等の従来公知の方法によって、目的のシリコン化合物を得ることができる。中和反応に用いられる塩基としては、有機アミン、アンモニア、ヘキサメチルジシラザン等の窒素含有化合物や、炭酸カルシウムのような無機物が挙げられる。反応温度は、(A)成分と(B)成分の組み合わせにより異なるので一概には言えないが、一般的には0～80℃の範囲内であり、特に、20～70℃の範囲内が好ましい。これは、反応温度がこの範囲未満では反応が遅くなる傾向があり、一方、この範囲を超えると、(A)成分同士の単独縮合や、得られるシリコン化合物中のシロキサン結合のランダムな再平衡化反応が進行するためである。特に、(A)成分または(B)成分がケイ素原子結合水素原子を有する場合には、反応系中の水酸基との脱水素縮合反応などの副反応が起こる傾向があるため、0～80℃の温度条件下で反応を行うのが好ましい。

【0016】

次に、後者の製造方法について詳細に説明する。

(F)ケイ素化合物中のケイ素原子結合アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が例示され、中でも、アセトキシ基が好ましい。(F)成分の分子量は限定されないが、100,000を超えると反応性が著しく低下して、目的のシリコン化合物への反応の転化率が著しく低下する傾向があることから、100,000以下であることが好ましい。

【0017】

このような(F)成分としては、テトラアセトキシシラン等のテトラアシロキシシラン化合物；トリアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、プロピルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-クロロプロピルトリアセトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン等のトリアシロキシシラン化合物；ジメチルジアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジアセトキシシラン等のジアシロキシシラン化合物；トリメチル

アセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルアセトキシシラン等のモノアシロキシシラン化合物等のアシロキシシラン化合物；これらのアシロキシシラン化合物の部分縮合物；1-アセトキシ-オクタメチルトetraシロキサン、1-アセトキシ-ノナメチルトetraシロキサン、1-アセトキシ-7-ビニル-オクタメチルトetraシロキサン等のアシロキシ基含有シロキサン化合物が例示される。

【0018】

(B)ジシロキサン化合物は前記と同じである。(F)成分と(B)成分とのモル比は限定されないが、(F)成分中のケイ素原子結合アシロキシ基を完全にシロキシ化するには、このアシロキシ基1モルに対して、(B)成分を0.5モル以上添加することが好ましい。実用的には、0.5～1モルの範囲内であり、特に、0.5～0.75モルの範囲内が好ましい。

【0019】

(G)アルコールは本発明の製造方法に必須の成分であり、(F)成分中のケイ素原子結合アシロキシ基をアルコキシ化する役割を有する。アルコキシ化後は、前記の方法と同様のシロキシ化反応が進行する。この(G)成分によって、(F)成分の化学構造を維持しつつ(F)成分中のケイ素原子結合のアシロキシ基をシロキシ基で置換することができ、高選択的に目的のシリコン化合物が得られる。このような(G)成分としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、フェノール、置換フェノールが例示される。これらの中でも、反応性が高いことから、メタノール、エタノールが好ましい。(G)成分の添加量は、(F)成分中のケイ素原子結合アシロキシ基1モルに対して、0.5モル以上であることが好ましい。さらに(G)成分を1モル以上添加すると、(F)成分と(B)成分の平衡反応において、効率的に(F)成分のシロキシ化反応が促進されるので、(F)成分中のケイ素原子結合アシロキシ基1モルに対して、(G)成分を1～10モル程度添加することがより好ましい。

【0020】

(D)酸触媒は前記と同じであり、強酸を使用する場合には、目的のシリコン化合物中のシロキサン結合のランダムな再配列反応やケイ素原子結合アシロキシ

基同士の単独縮合等の副反応を抑制するために、シロキシ化反応を起こすに足りる必要最少量を添加することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

(E)カルボン酸無水物は本発明の特徴となる成分であり、反応途中に副生するアルコールおよび過剰の水を消費して、反応系を均一系に保持する役割を有する。このような(E)成分としては、前記したような脂肪族カルボン酸無水物や芳香族カルボン酸無水物が挙げられる。中でも、反応を十分に進行させることから、無水酢酸、無水プロピオン酸が望ましい。(E)成分の添加量は、(G)成分 1 モルに対して 0.5 ~ 1.0 モル程度であることが望ましい。また、(E)成分の添加順序は特に規定されないが、(F)成分と(B)成分を(G)成分と(D)成分の存在下にある程度反応させたところで加えることが望ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の製造方法は、(F)成分と(B)成分とを、(G)成分、(D)成分および(E)成分の存在下で反応させることにより、(F)成分中のケイ素原子結合アシロキシ基を(B)成分中のシロキシ基で置換することを特徴とする。この反応は無溶媒で行うこともできるが、反応に直接関与しない有機溶媒で反応系を希釈して、反応速度を調節することができる。使用される有機溶媒としては、前記と同じものが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

本発明の製造方法における手順は限定されないが、反応熱の制御、生産性、さらに反応の選択性が良好であることから、(B)成分と(G)成分と(D)成分を混合した後、必要に応じてこの系を加熱または冷却しながら(F)成分を添加し、これらのある程度反応させてから(E)成分を添加する方法が好ましい。本発明の製造方法では、反応の進行状況をガスクロマトグラフィー等で追跡して、実質的に平衡状態に到達したのを確認した後、酸を塩基で中和する。さらに必要に応じて水洗等によって反応系から酸および塩を除き、蒸留等の従来公知の方法によって、目的のシリコン化合物を得ることができる。中和反応に用いられる塩基としては、前記と同じものが挙げられる。反応温度は、(F)成分と(B)成分の組み合わせにより異なるので一概には言えないが、一般的には 0 ~ 80℃ の範囲内であり

、特に、20～70℃の範囲内が好ましい。これは、反応温度がこの範囲未満では反応が遅くなる傾向があり、一方、この範囲を超えると、(F)成分同士の単独縮合や、得られるシリコン化合物中のシロキサン結合のランダムな再平衡化反応が進行するためである。特に、(F)成分または(B)成分がケイ素原子結合水素原子を有する場合には、反応系中の水酸基との脱水素縮合反応などの副反応が起こる傾向があるため、0～80℃の温度条件下で反応を行うのが好ましい。

【0024】

以上のような本発明の製造方法によれば、(E)カルボン酸無水物により、反応途中に副生するアルコールや水が消費されるので、アルコキシ基、アリアルオキシ基あるいはアシロキシ基の加水分解生成物であるシラノール体の副生が抑制され、その結果、目的とするシリコン化合物が高純度で合成できるという特徴を有する。また、反応系が二層に分離せず反応終了時まで均一に保たれるため、反応性が向上して、従来の製法に比べて短い反応時間で目的とするシリコン化合物が得られるという特徴を有する。本発明の方法により得られるシリコン化合物としては、例えば、テトラキス（ジメチルシロキシ）シラン、テトラキス（ジメチルビニルシロキシ）シラン、3－メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、3－メタクリロキシプロピルトリス（ジメチルシロキシ）シラン、ビニルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、メチルトリス（ジメチルシロキシ）シラン、(A)成分として例示したアルコキシ基含有シロキサン化合物のアルコキシ基を、ジメチルシロキシ基、ジメチルビニルシロキシ基またはトリメチルシロキシ基で置換したシロキサン化合物が挙げられる。このようなシリコン化合物は、各種シリコンポリマーの中間体や、樹脂改質剤、硬化性シリコン組成物の硬化剤もしくは添加剤として有用である。

【0025】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

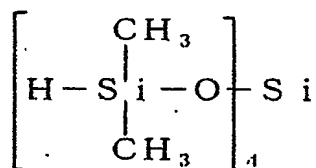
【0026】

【実施例1】

窒素置換した攪拌装置付き4つ口フラスコに、1，1，3，3－テトラメチル

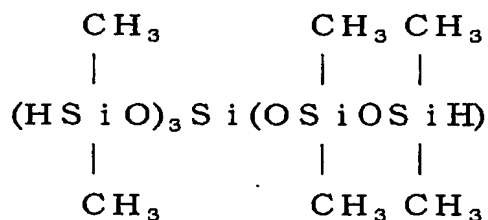
ジシロキサン 296 g (2.21 モル)、酢酸 165.7 g (2.76 モル)、トリフルオロメタンスルホン酸 0.39 g を投入して、これらを 45℃ で攪拌しながら、テトラメトキシシラン 140 g (0.92 モル) を 30 分かけて滴下した。滴下中、反応混合物の温度は必要に応じて冷却するなどして 45℃ に維持した。滴下終了後 45℃ で 30 分間攪拌し、次いで無水酢酸 187.7 g (1.84 モル) を滴下した。定期的にガスクロマトグラフィー（以下、GLC）で反応の進行をモニターしたところ、無水酢酸滴下終了後 30 分後に反応は完結した。反応完結時の反応溶液は透明であり、均一系であった。次いで、炭酸カルシウムを投入して反応を停止した後、低沸点成分を除去し、無機塩をろ過して、目的物を得た。このようにして得られた反応生成物は、式：

【化 10】



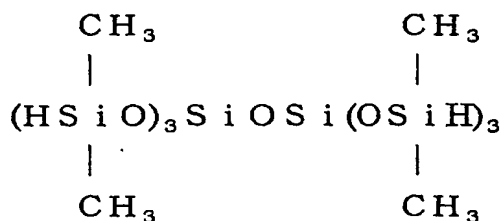
で示されるシリコン化合物を主生成物とするものであり、この時点での単離率は 95.0% であり、該シリコン化合物の純度は 96.0% であった。尚、副生成物は、式：

【化 11】



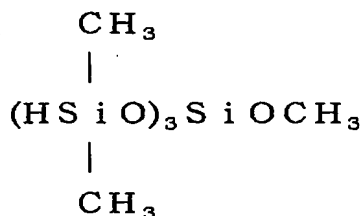
で示される部分縮合物 1.8% と、式：

【化12】



で示される二量化物2. 2%の混合物であった。また、式：

【化13】



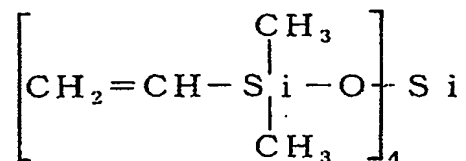
で示される未反応物はほぼ完全に消費されていた（0.5%未満）。

【0027】

【実施例2】

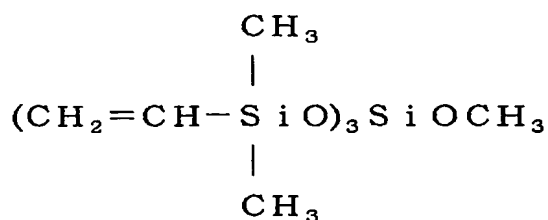
窒素置換した攪拌装置付き4つ口フラスコに、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン29.8g(160ミリモル)、酢酸15.6g(260ミリモル)、トリフルオロメタンスルホン酸0.03gを投入し、これらを45℃で攪拌しながら、テトラメトキシシラン10g(66ミリモル)を5分かけて滴下した。滴下中、反応混合物の温度は必要に応じて冷却するなどして45℃に維持した。滴下終了後45℃で30分間攪拌し、次いで無水酢酸13.3g(130ミリモル)を滴下した。定期的にGLCで反応の進行をモニターしたところ、無水酢酸滴下終了後、約3時間で反応は完結した。次いで、炭酸カルシウムを投入して反応を停止した後、低沸点成分を除去して無機塩をろ過することにより、目的物を得た。得られた反応生成物は、式：

【化 14】



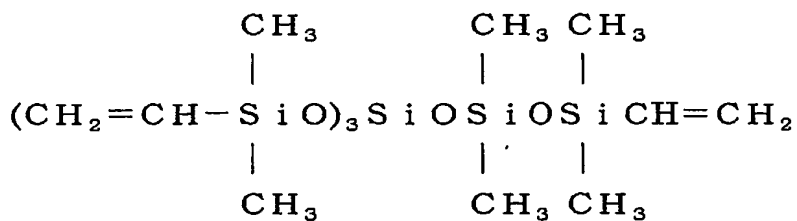
で示されるシリコン化合物を主生成物とするものであり、この時点での単離収率は90.0%であり、該シリコン化合物の純度は93.1%であった。また、副生成物は、式：

【化 15】



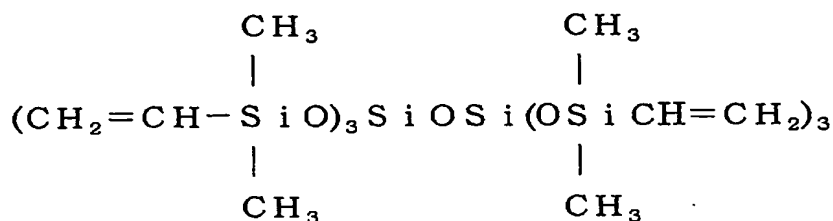
で示される未反応物1.9%と、式：

【化 16】



で示される部分縮合物0.6%と、式：

【化 17】



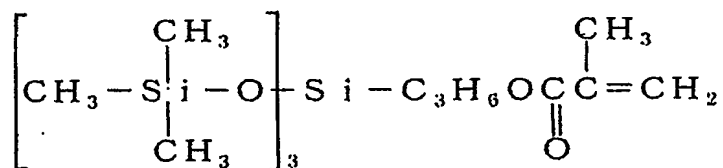
で示される二量化合物 4.4% の混合物であった。

【0028】

【実施例 3】

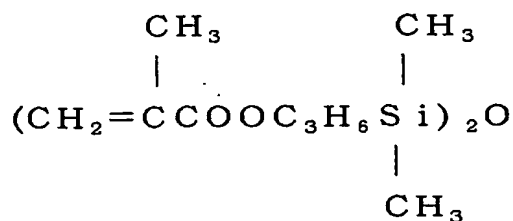
窒素置換した攪拌装置付き 4 つ口フラスコに、ヘキサメチルジシロキサン 547 g (1.5 モル)、酢酸 270 g (4.5 モル)、トリフルオロメタンスルホン酸 0.35 g を投入し、これらを 45℃ で攪拌しながら、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 373 g (1.50 モル) を 50 分かけて滴下した。滴下中、反応混合物の温度は必要に応じて冷却するなどして 45℃ に維持した。滴下終了後 45℃ で 60 分間攪拌し、次いで無水酢酸 230 g (2.25 モル) を滴下した。定期的に GLC で反応の進行をモニターしたところ、無水酢酸滴下終了後 15 分で反応は完結した。次いで、炭酸カルシウムを投入して反応を停止した後、低沸点成分を除去して無機塩をろ過することにより、目的物を得た。得られた反応生成物は、式：

【化 18】



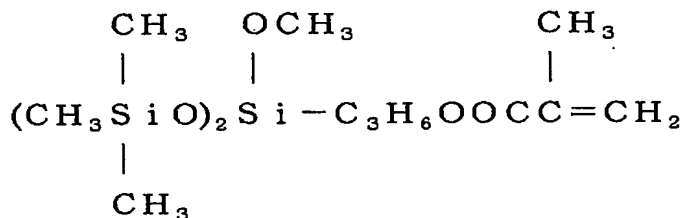
で示されるシリコン化合物を主生成物とするものであり、該シリコン化合物の収率は 97.2% であり、純度は 98.7% であった。また、副生成物は、式：

【化19】



で示される二量化物1.3%であった。尚、式：

【化20】



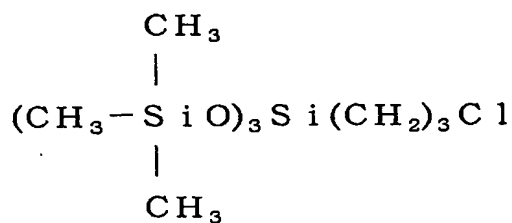
で示される未反応物はほぼ完全に消費されていた（0.5%未満）。

【0029】

【実施例4】

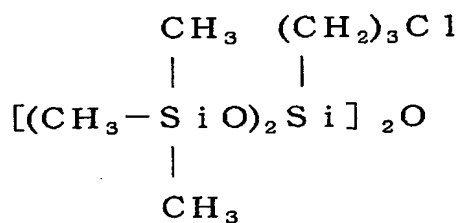
窒素置換した攪拌装置付き4つ口フラスコに、ヘキサメチルジシロキサン32.1g(1.98モル)、酢酸159g(2.64モル)、トリフルオロメタンスルホン酸0.20gを投入し、これらを45℃で攪拌しながら、3-クロロプロピルトリメトキシシラン175g(1.50モル)を40分かけて滴下した。滴下中、反応混合物の温度は必要に応じて冷却するなどして45℃に維持した。滴下終了後45℃で60分間攪拌し、次いで無水酢酸135g(1.32モル)を滴下した。定期的にGLCで反応の進行をモニターしたところ、無水酢酸滴下終了後60分で反応は完結した。次いで、炭酸カルシウムを投入して反応を停止させた後、低沸点成分を除去して無機塩をろ過し、さらに減圧蒸留することにより目的物を得た。得られた反応生成物は、式：

【化 2 1】



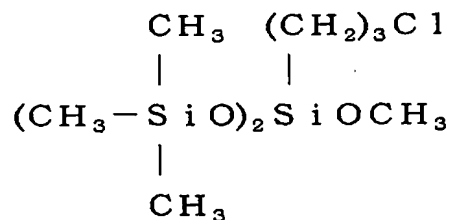
で示されるシリコン化合物を主生成物とするものであり、該シリコン化合物の収率は92.4%であり、純度は98.7%あった。また、副生成物は、式：

【化 2 2】



で示される二量化物1.3%であった。尚、式：

【化 2 3】



で示される未反応物はほぼ完全に消費されていた(0.5%未満)。

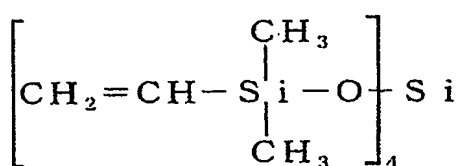
【0030】

【比較例1】

窒素置換した攪拌装置付き4つ口フラスコに、1,3-ジビニルテトラメチル

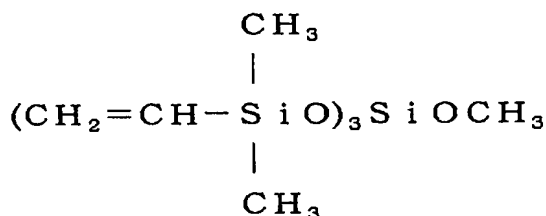
ジシロキサン 22.6 g (121 ミリモル)、酢酸 7.3 g (121 ミリモル)、トリフルオロメタンスルホン酸 0.015 g および GLC の内部標準としてのトルエン 1 g を投入し、これらを室温で攪拌しながら、テトラメトキシシラン 8.4 g (55 ミリモル) を 50 分かけて滴下した。次いで、55℃で7時間反応させた後、ヘキサメチルジシラザン 0.04 g を投入して反応を停止した。この時点での反応溶液は油層と水槽に分離していた。得られた化合物は、式：

【化 2 4】



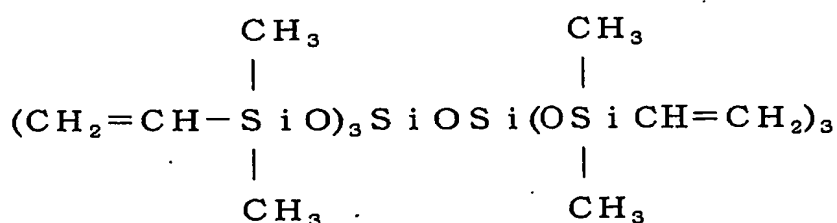
で示されるシリコン化合物を主生成物とするものであり、その収率は 70 % (標品との比較による補正済み収率) であった。また、副生成物は、式：

【化 2 5】



で示される未反応物と、式：

【化 2 6】



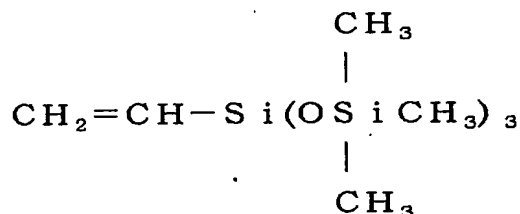
で示される二量化合物の混合物であった。

【0031】

【実施例 5】

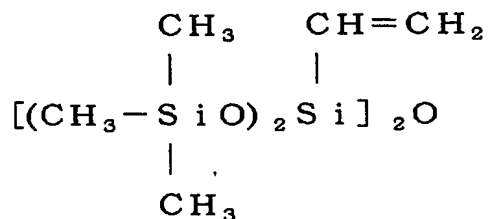
窒素置換した攪拌装置付き 4 つ口フラスコに、ヘキサメチルジシロキサン 30 . 8 g (190 ミリモル)、メタノール 9 . 92 g (31 . 0 ミリモル)、トリフルオロメタンスルホン酸 0 . 020 g を投入し、これらを 45℃ で攪拌しながら、ビニルトリアセトキシシラン 20 g (86 . 0 ミリモル) を 40 分かけて滴下した。滴下中、反応混合物の温度は必要に応じて冷却するなどして 45℃ に維持した。滴下終了後 45℃ で 30 分間攪拌し、次いで無水酢酸 13 . 3 g (130 ミリモル) を滴下した。定期的に GLC で反応の進行をモニターしたところ、無水酢酸滴下終了後 40 分で反応は完結した。次いで、炭酸カルシウムを投入して反応を停止した後、低沸点成分を除去して無機塩をろ過し、さらに減圧蒸留することにより目的物を得た。得られた反応生成物は、式：

【化 27】



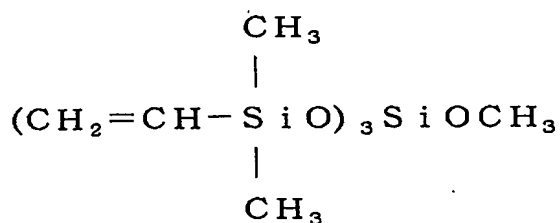
で示されるシリコン化合物を主生成物とするものであり、該シリコン化合物の単離収率は 95 . 1 % であり、純度は 94 . 5 % であった。また、副生成物は、式：

【化 28】



で示される二量化合物 5 . 5 % であった。尚、式：

【化 29】



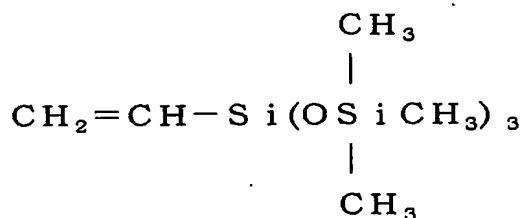
で示される未反応物はほぼ完全に消費されていた（0.5%未満）。

【0032】

【比較例 2】

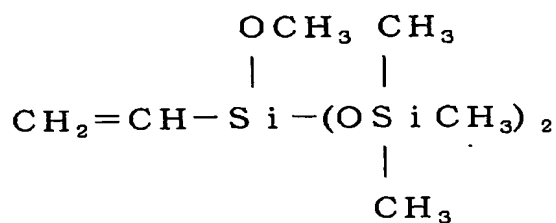
窒素置換した攪拌装置付き4つ口フラスコに、ヘキサメチルジシロキサン 15.7 g (97.0 ミリモル)、メタノール 4.5 g (140 ミリモル)、トリフルオロメタンスルホン酸 0.020 g を投入し、これらを 45℃ で攪拌しながら、ビニルトリアセトキシシラン 10 g (43.0 ミリモル) を 15 分かけて滴下した。滴下時、反応混合物の温度は必要に応じて冷却するなどして 45℃ に維持した。定期的に GLC で反応の進行をモニターしたところ、アセトキシシランの滴下終了後 210 分で反応は完結した。次いで、反応混合物を数回水洗してヘキサンで抽出した後、低沸点成分を除いて、目的物を得た。得られた反応生成物は、式：

【化 30】



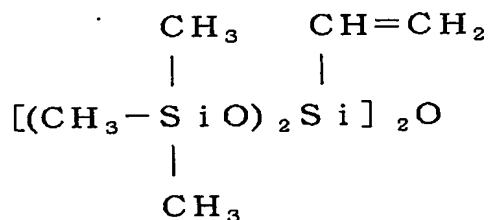
で示されるシリコン化合物を主生成物とするものであり、該シリコン化合物の単離収率は 85.0% であり、純度は 88.9% であった。また、副生成物は、式：

【化 3 1】



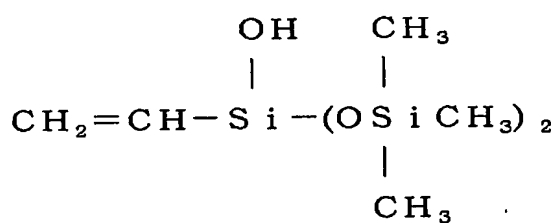
で示される未反応物 1.38%と、式：

【化 3 2】



で示される二量化物 7.97%と、式：

【化 3 3】



で示されるシラノール体 1.75%の混合物であった。

【0033】

【発明の効果】

本発明の製造方法は、ケイ素化合物中のケイ素原子結合のアルコキシ基もしくはアリールオキシ基またはアシロキシ基をシロキシ基で置換してなる高純度のシリコン化合物を高収率で製造できるという特徴を有する。

特 2 0 0 2 - 0 2 4 4 3 4

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 ケイ素化合物中のケイ素原子結合のアルコキシ基もしくはアリアルオキシ基またはアシロキシ基をシロキシ基で置換してなるシリコン化合物を高純度かつ高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 (A)ケイ素原子結合アルコキシ基またはアリアルオキシ基を有するケイ素化合物と(B)ジシロキサン化合物とを、(C)カルボン酸と(D)酸触媒と(E)カルボン酸無水物の存在下で反応させることを特徴とする、(A)成分中のケイ素原子結合アルコキシ基またはアリアルオキシ基の一部もしくは全部をシロキシ基で置換してなるシリコン化合物の製造方法、または、(F)ケイ素原子結合アシロキシ基を有するケイ素化合物と(B)ジシロキサン化合物とを、(G)アルコールと(D)酸触媒と(E)カルボン酸無水物の存在下で反応させることを特徴とする、(F)成分中のケイ素原子結合アシロキシ基の一部もしくは全部をシロキシ基で置換してなるシリコン化合物の製造方法。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-024434
受付番号	50200133141
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 2月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 1月31日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000110077]

1. 変更年月日 1996年10月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.